

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP02000347408A

PAT-NO: JP02000347408A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000347408 A

TITLE: POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION FOR EXPOSURE TO FAR ULTRAVIOLET RAYS

PUBN-DATE: December 15, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
 SATO, KENICHIRO N/A
 KODAMA, KUNHIKO
 AOSO, TOSHIKI N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
 FUJI PHOTO FILM CO LTD N/A

APPL-NO: JP11158693

APPL-DATE: June 4, 1999

INT-CL_(IPC): G03F007/039; C08L033/04; G03F007/004; G03F007/027; G03F007/20; H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photoresist composition relieved in occurrence of development defects and scum at the time of using exposure light in the wavelength region of

SOLUTION: The positive type photoresist composition for exposure to far ultraviolet rays contains a compound to release an acid by irradiation with activated rays or radiation, a resin, represented by the formula, having polycyclic alicyclic groups and groups to be decomposed by action of an acid and to raise solubility in an alkaline developing solution, and a compound to be decomposed by action of an acid and to generate a sulfonic acid, and it is preferred to contain a fluorene or silicon type surfactant or an N-containing basic compound. In the formula, Rb1 is H or a halogen atom or a 1-4C straight or branched alkyl group; and each of Rb2-Rb4 is H atom or hydroxyl group.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(10)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-347408

(P2000-347408A)

(43)公開日 平成12年12月15日(2000.12.15)

(51)Int.Cl.	国際記号	F 1	ページ(参考)
G 0 3 F	7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1 2 H 0 2 8
C 0 8 L	33/04		C 0 8 L 33/04 2 H 0 9 7
G 0 3 F	7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004 5 0 4 4 J 0 0 2
	7/027	5 0 2	7/027 5 0 2
	7/20	5 0 2	7/20 5 0 2

審査状況 未開決 優先項の数 4 〇 L (全 50 頁) 最終頁に続く

(71)出願番号 特願平11-158023

(72)出願日 平成11年6月4日(1999.6.4)

(73)発明者

富士写真フイルム株式会社

神奈川県川崎市中原区中田町2-3-9

(74)発明者 佐藤 健一郎

静岡県静岡市清水区田原4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(75)発明者 荒玉 邦雄

静岡県静岡市清水区田原4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(76)代理人 100073574

弁護士 成野 平 (特 4 名)

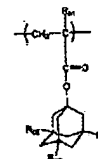
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、現像欠陥やスカムの発生が抑制され、且つ露光収率性が改良されたポジ型感光性組成物の提供。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、下記一般式(3)の多環型の樹脂式基を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂、及び酸の作用で分解し、スルホン酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型感光性組成物。



(3)

式中Rb1は、水素原子、ハロゲン原子又は1〜4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を、Rb2〜Rb4は、水素原子又は水酸基を表す。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-347408

(P2000-347408A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	2 H 0 9 7
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004	5 0 4 4 J 0 0 2
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
7/20	5 0 2	7/20	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-158693

(22) 出願日 平成11年6月4日 (1999. 6. 4)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

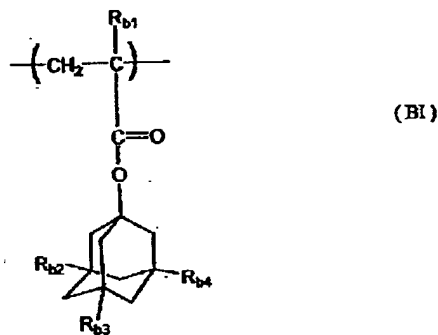
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、現像欠陥やスカムの発生が軽減され、且つ疎密依存性が改良されたポジ型感光性組成物の提供。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、下記一般式 (B I) の多環型の脂環式基を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂、及び酸の作用で分解し、スルホン酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型感光性組成物。

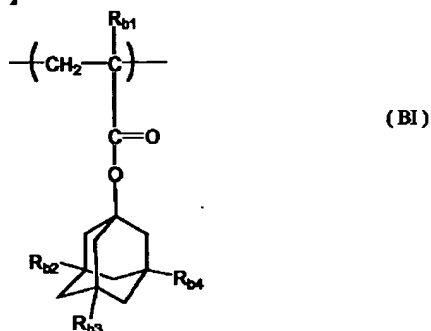


式中R_{b1}は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を、R_{b2}~R_{b4}は、水素原子又は水酸基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式(BI)で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解し、アルカリに対する溶解性が増大する樹脂、及び(C) 酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式(BI)中：Rb1は、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。Rb2～Rb4は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、Rb2～Rb4のうち少なくとも1つは、水酸基を表す。

【請求項2】 フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 含窒素塩基性化合物が、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンジアミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、3級モルホリン類、及びヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン類の中から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項3に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に250nm以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成する遠紫外線露

光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報などがその例である。そのほかヒトキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などに提案されている。これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適しているが、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的にはなお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化などの問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0005】したがってArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となったり、現

像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0006】一般的にはアクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体、水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を、脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることにより現像性解決を目指したが、全く不十分であった。

【0007】一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与する方法も検討されている。

【0008】特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性となしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

【0009】以上のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く（特に現像性について）、改善が望まれている。

【0010】一方、特開平8-248561号公報には光酸発生剤と、該光酸発生剤から発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤とからなる光反応性組成物が開示されている。SPIE., vol. 3049., 76~82p. には、193nmリソグラフィ用化学増幅系レジストにおいて、酸発生剤、部分保護脂環式ポリマーと酸増殖剤を含有するものを開示している。

【0011】しかしながら、上記の遠紫外光線、短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー（193nm）を露光光源とする技術においても、いまだ現像性において改良の余地があった。具体的には、現像欠陥の発生や、スカム（現像残さ）の発生という問題があった。更に、疎密依存性についても改善が望まれている。最近のデバイスの傾向として様々なパターン、例えばラインの密集する部分と、逆にラインと比較しスペースが広いパ

ターン、更に孤立ラインが存在する。そのため、レジストには種々の性能が求められている。しかし、種々のラインを再現させることは光学的な要因により必ずしも容易ではなく、レジストによるその解決方法は明確ではないのが現状である。特に、脂環式基を含有するレジスト系においては、孤立パターンと密集パターンの性能差が顕著であり、その改善が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決することであり、具体的には、現像の際の現像欠陥発生及びスカムの発生の問題を解消し、疎密依存性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

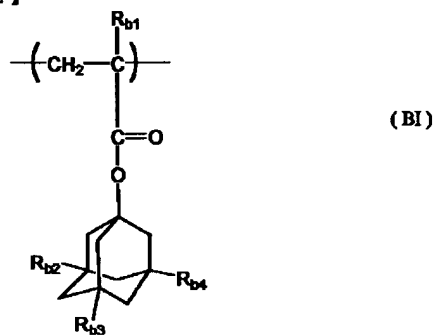
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂と特定の添加剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式(BI)で表される繰返し単位を有し、かつ酸的作用により分解し、アルカリに対する溶解性が増大する樹脂、及び(C) 酸的作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

【化2】



【0015】式(BI)中：Rb1は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。Rb2~Rb4は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、Rb2~Rb4のうち少なくとも1つは、水酸基を表す。

(2) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

(3) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とす

る前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

(4) 含窒素塩基性化合物が、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、3級モルホリン類、及びヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン類の中から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記(3)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0017】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同4

10,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレンニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichman et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-45756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げる事ができる。

【0018】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

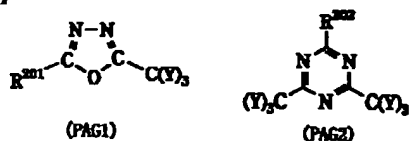
【0019】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0020】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0021】

【化3】

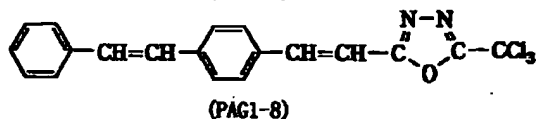
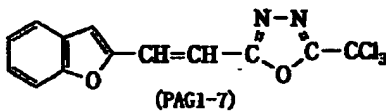
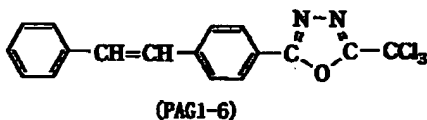
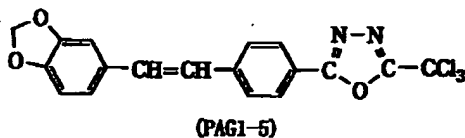
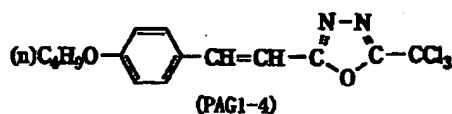
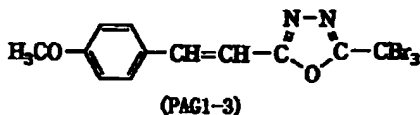
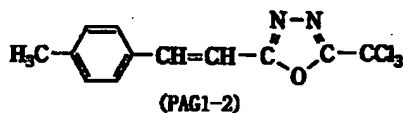
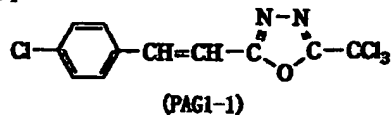


【0022】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定

されるものではない。

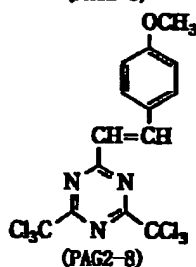
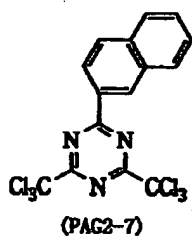
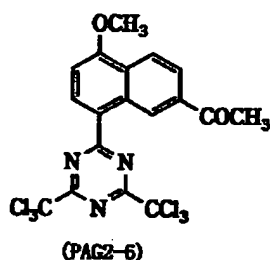
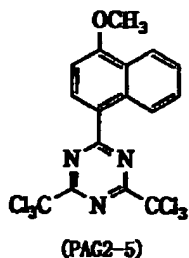
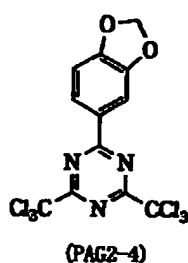
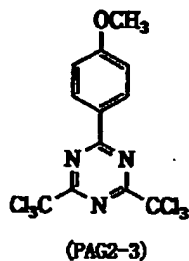
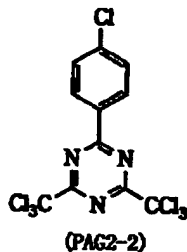
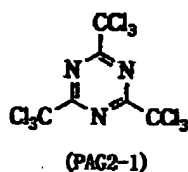
【0023】

【化4】

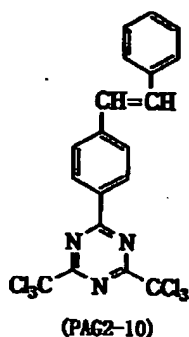
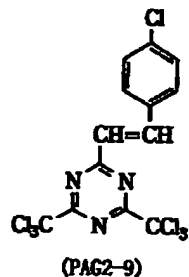


【0024】

【化5】

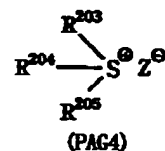
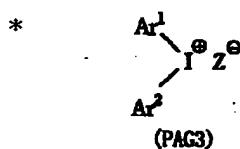


【0025】
【化6】



【0026】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0027】
【化7】



【0028】ここで式 Ar¹、Ar² は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0029】R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ

基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

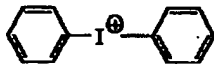
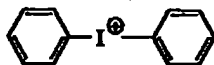
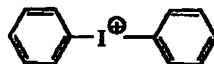
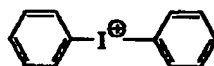
【0030】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0031】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0032】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

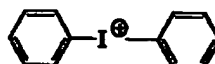
【0033】

*【化8】

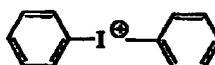


【0034】

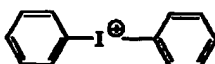
【化9】



(PAG3-5)



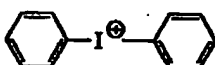
(PAG3-6)



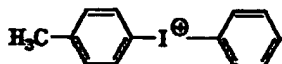
(PAG3-7)



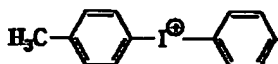
(PAG3-8)



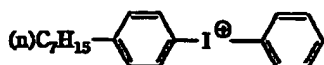
(PAG3-9)



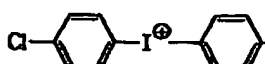
(PAG3-10)



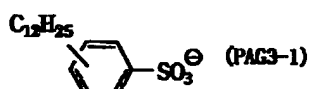
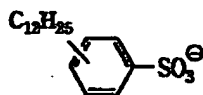
(PAG3-11)



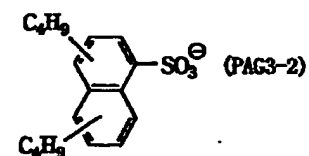
(PAG3-12)



(PAG3-13)



(PAG3-1)



(PAG3-2)



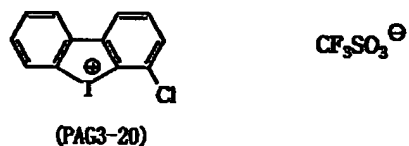
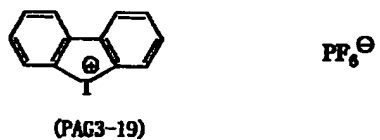
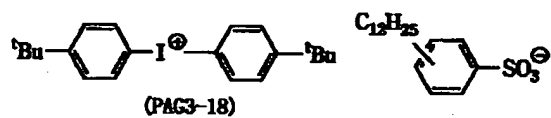
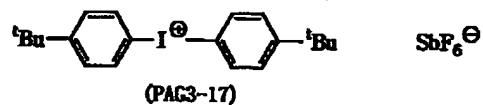
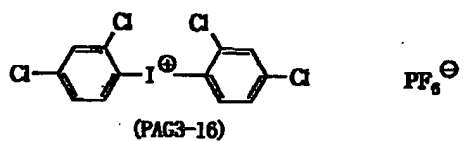
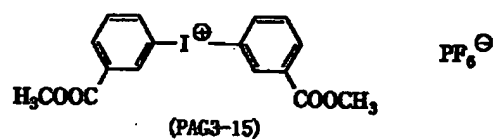
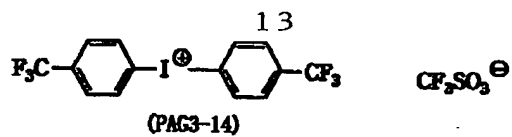
(PAG3-3)



(PAG3-4)

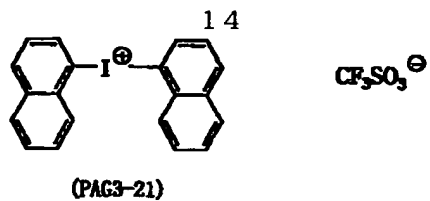
【0035】

【化10】

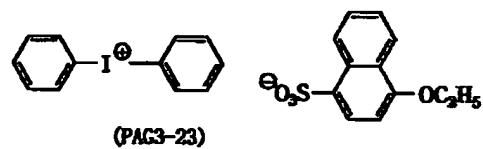
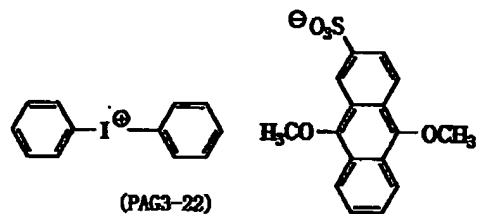


【0036】
 【化11】

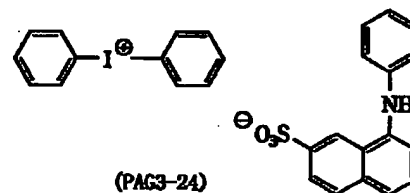
30



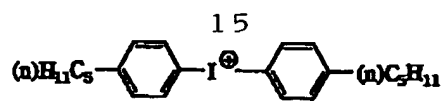
10



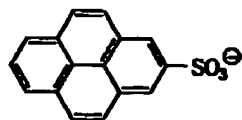
20



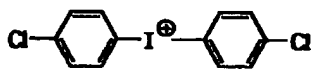
【0037】
 【化12】



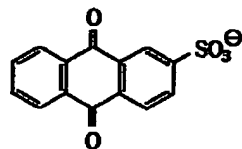
*【0038】
【化13】



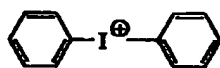
(PAG3-25)



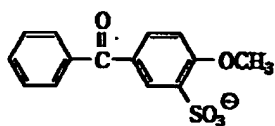
10



(PAG3-26)



20

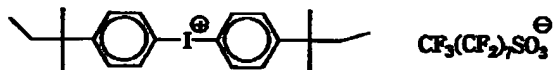


(PAG3-27)

*

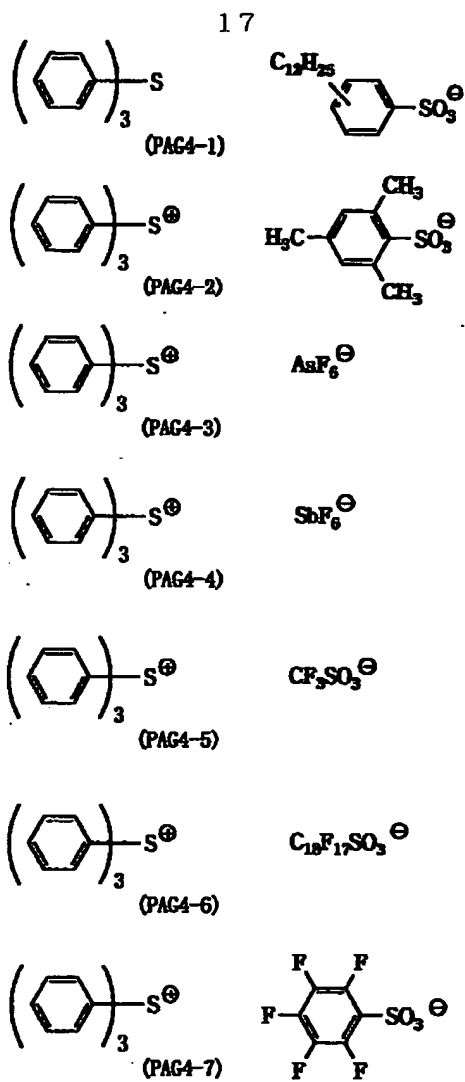


(PAG3-28)

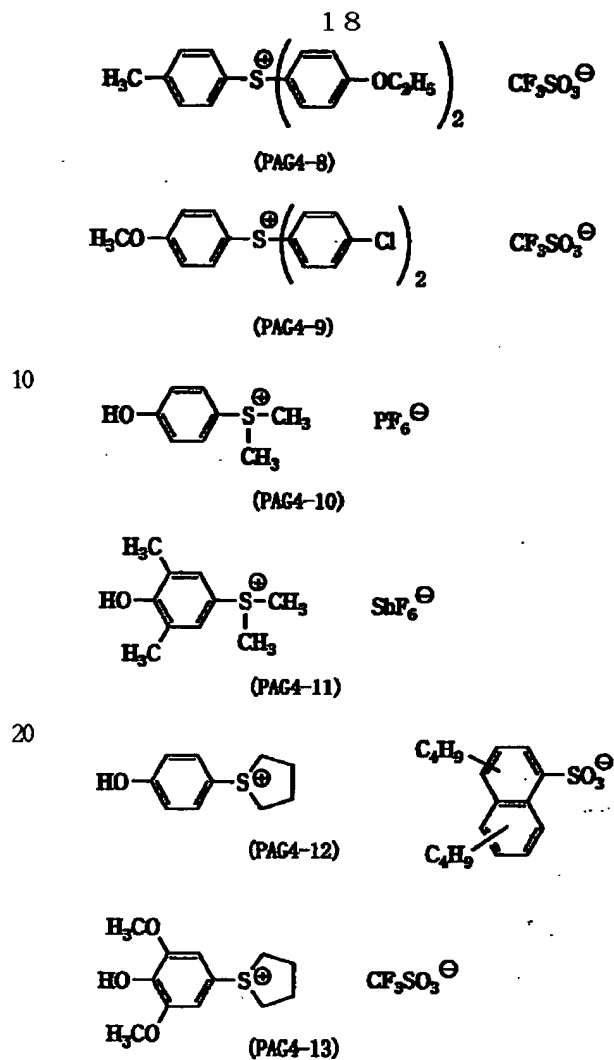


(PAG3-29)

【0039】
【化14】

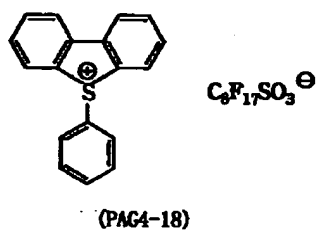
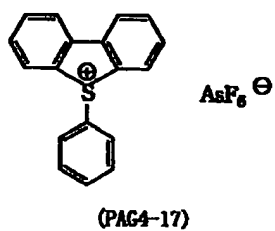
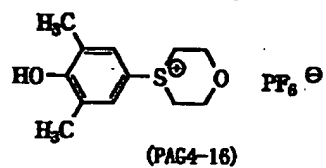
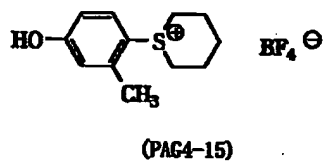
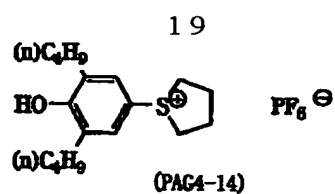


【0040】
【化15】



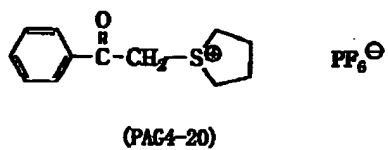
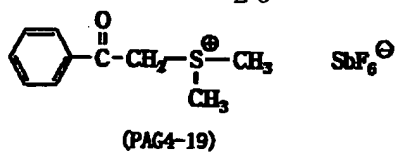
30

【0041】
【化16】

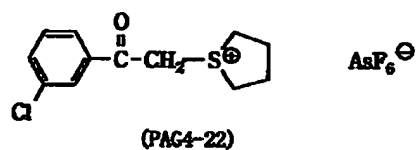
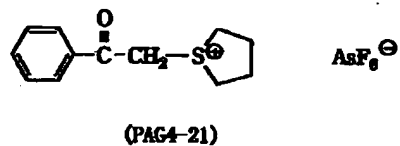


【0042】
【化17】

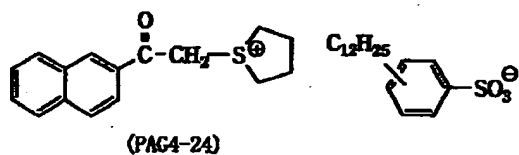
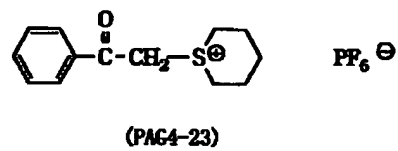
20



10

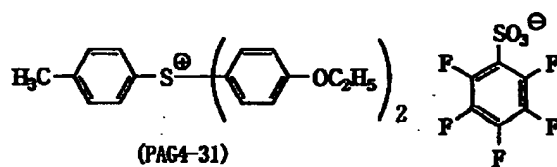
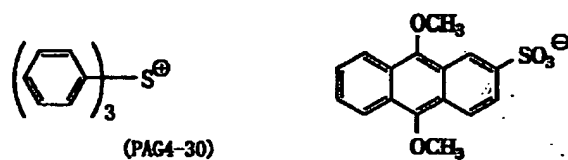
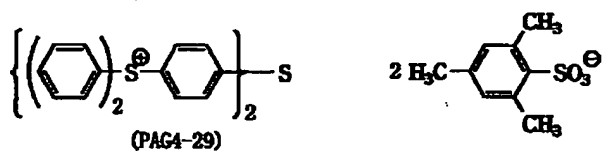
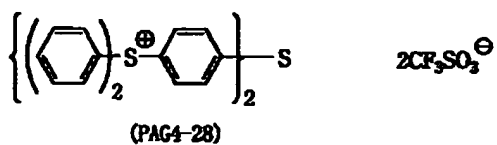
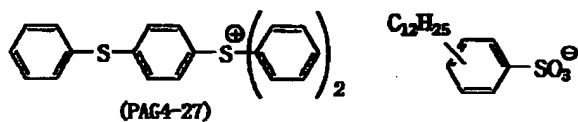
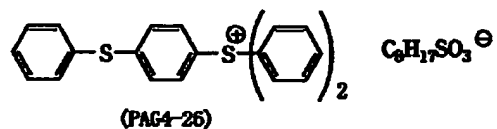
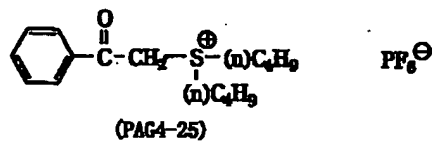


20



30

【0043】
【化18】

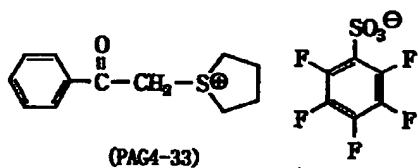
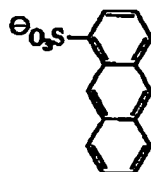
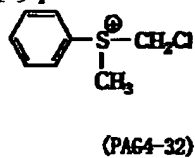


【0044】

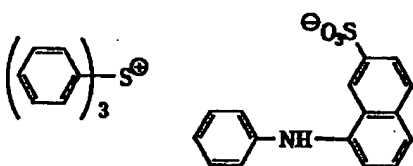
*【0045】

【化19】

【化20】

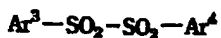
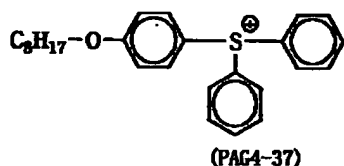
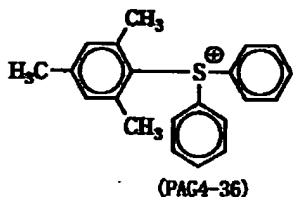
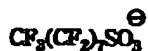
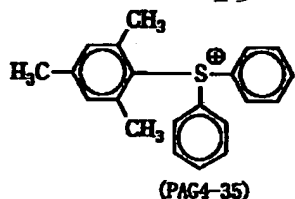


40



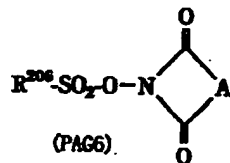
* 50

23



(PAG5)

* 20



【0049】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

【化22】

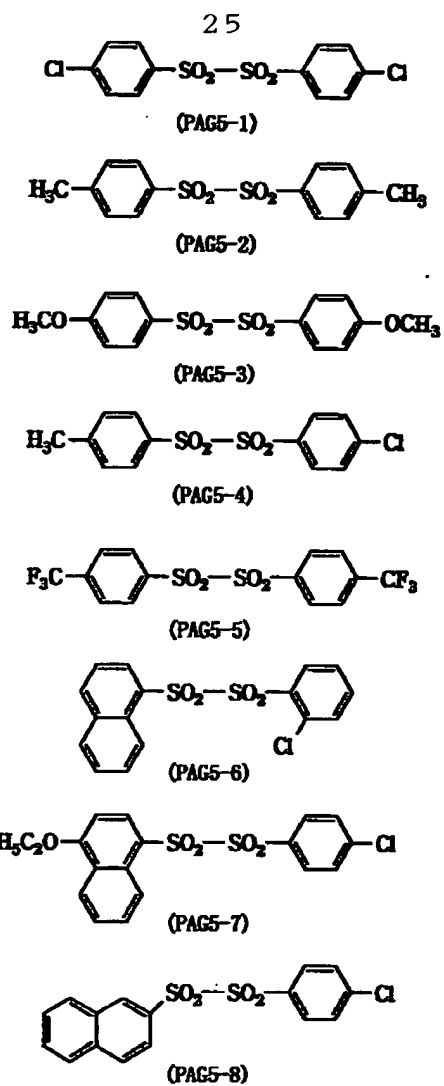
24

*【0046】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

10 【0047】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0048】

【化21】



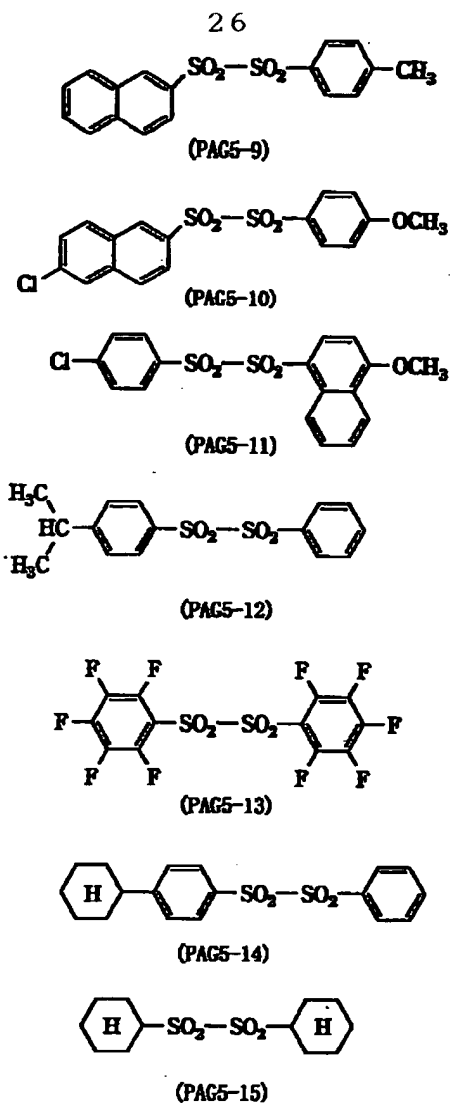
【0051】

【化23】

10

20

30



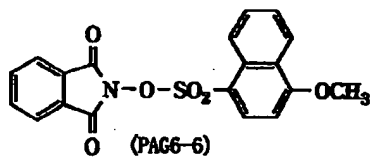
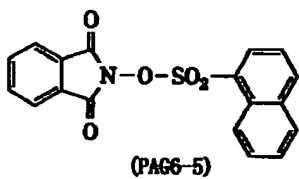
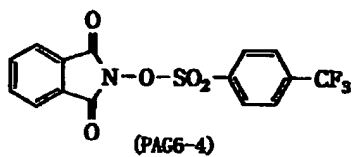
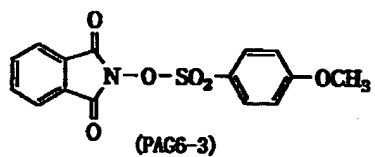
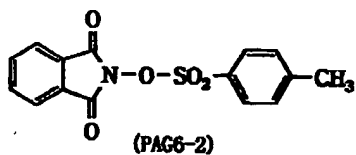
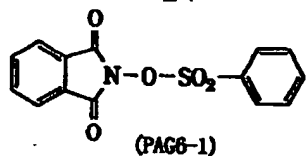
【0052】

【化24】

(15)

特開2000-347408

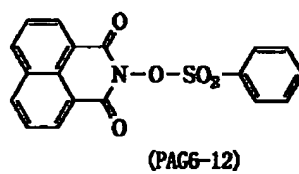
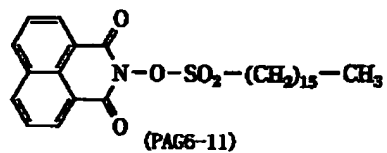
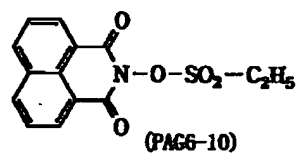
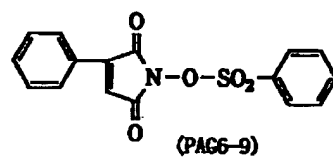
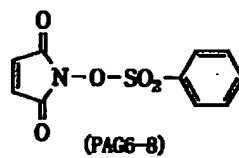
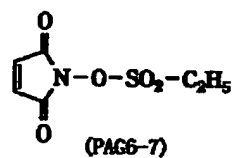
27



【0053】

【化25】

28



10

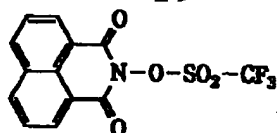
20

30

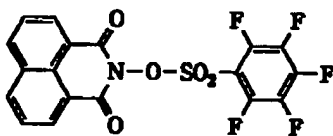
【0054】

【化26】

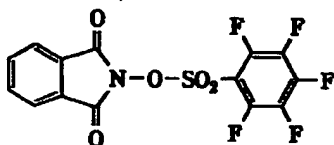
29



(PAG6-13)



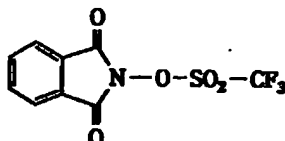
(PAG6-14)



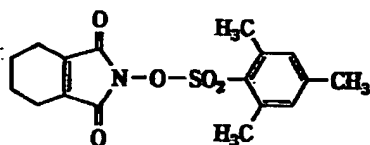
(PAG6-15)

【0055】

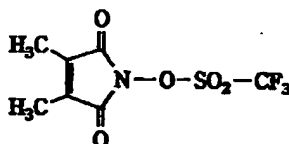
【化27】



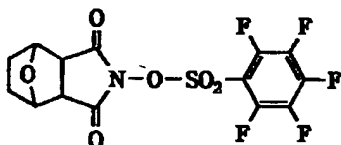
(PAG6-16)



(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

【0056】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重

30

量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

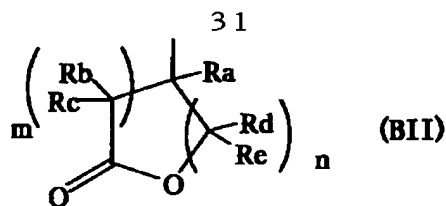
【0057】次に（B）上記一般式（BI）で表される繰り返し単位を有し、かつ酸の作用により分解し、アルカリに対する溶解性が增大する樹脂について説明する。一般式（BI）において、R_{b1}のアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル等を挙げることができる。アルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。上記R_{b1}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

20 【0058】一般式（BI）において、既に述べたように、R_{b2}～R_{b4}の少なくとも一つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。

【0059】本発明に係わる樹脂には、酸の作用により分解する基（酸分解性基ともいう）を含有する。このような酸分解性基としては、従来この分野で用いられているものが使用できる。酸分解性基としては、例えば、-C(=O)-X₁-R₀で表されるものが挙げられる。式中、R₀としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基等を挙げることができる。X₁は、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NHSO₂-又は-NHSO₂NH-を表す。また、下記一般式（BII）で表される基あるいは下記一般式（pI）～一般式（pVI）で表される基でアルカリ可溶性基を保護した基も挙げられる。本発明において酸分解性基としては、下記一般式（BII）で表される基あるいは下記一般式（pI）～一般式（pVI）で表される基でアルカリ可溶性基を保護した基が好ましい。

【0060】

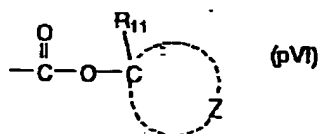
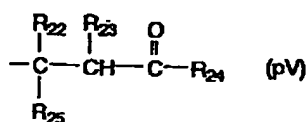
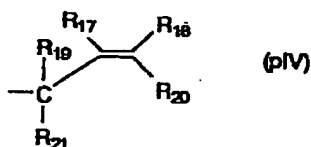
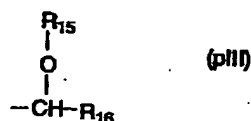
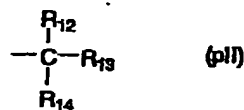
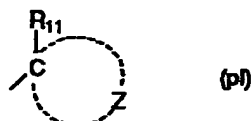
【化28】



【0061】一般式(BII)中; Raは水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表す。但し、m=0又は2の時、Raは炭素数1~4個のアルキル基を表す。Rb~Reは各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。mは、0から2の整数を表し、nは、1~3の整数を表す。m+nは、2以上6以下である。

【0062】

【化29】



【0063】一般式(pI)~(pVI)中; R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂~R₁₆は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂~R₁₄のう

32

ち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇~R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇~R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂~R₂₅は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂~R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

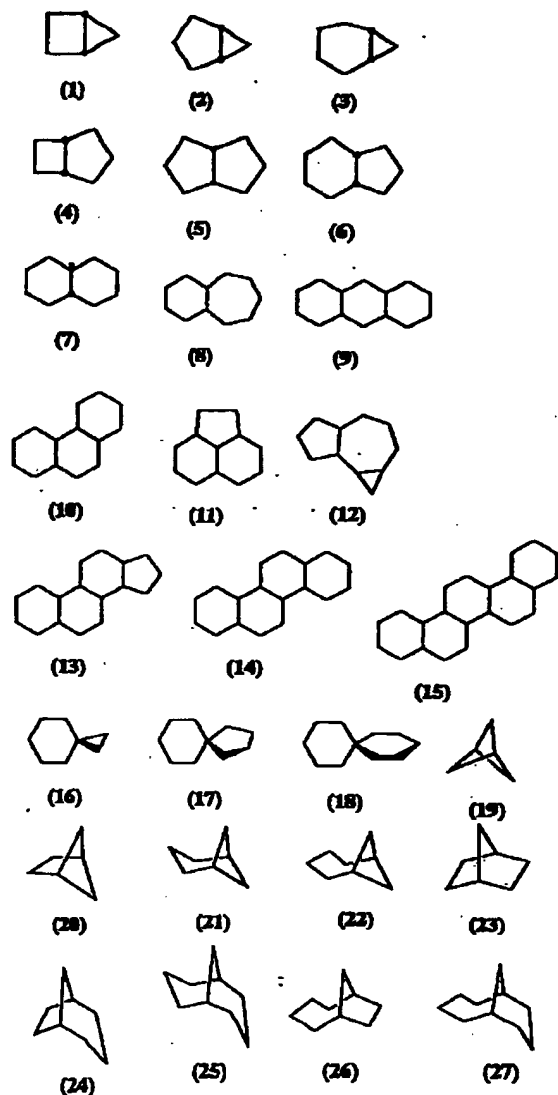
【0064】一般式(pI)~(pVI)において、R₁₂~R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0065】R₁₁~R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0066】

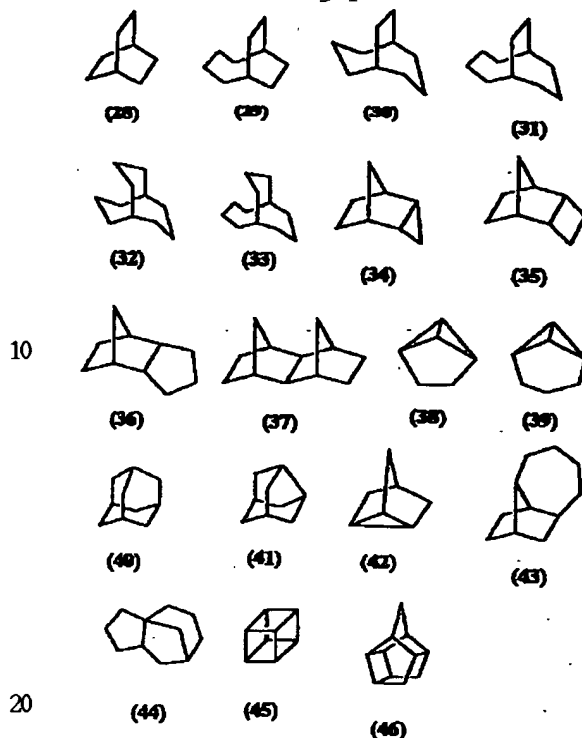
【化30】

33



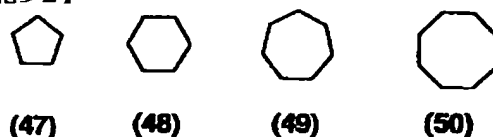
【0067】
【化31】

34



【0068】

【化32】



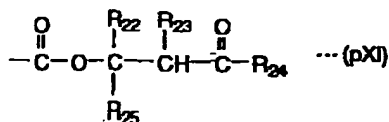
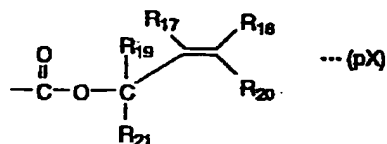
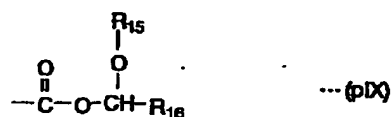
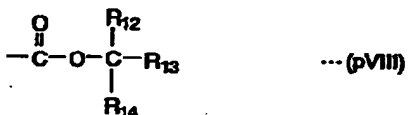
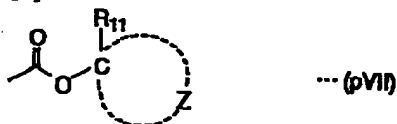
- 30 【0069】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。
- 40 【0070】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

35

【0071】上記樹脂における一般式(BII)や一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVII)～(pXI)で表される基が挙げられる。

【0072】

【化33】

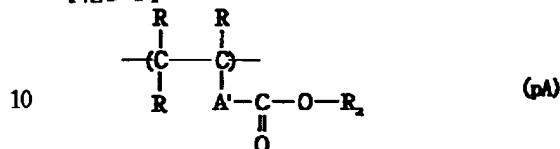


36

【0073】ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂を構成する、一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0074】

【化34】



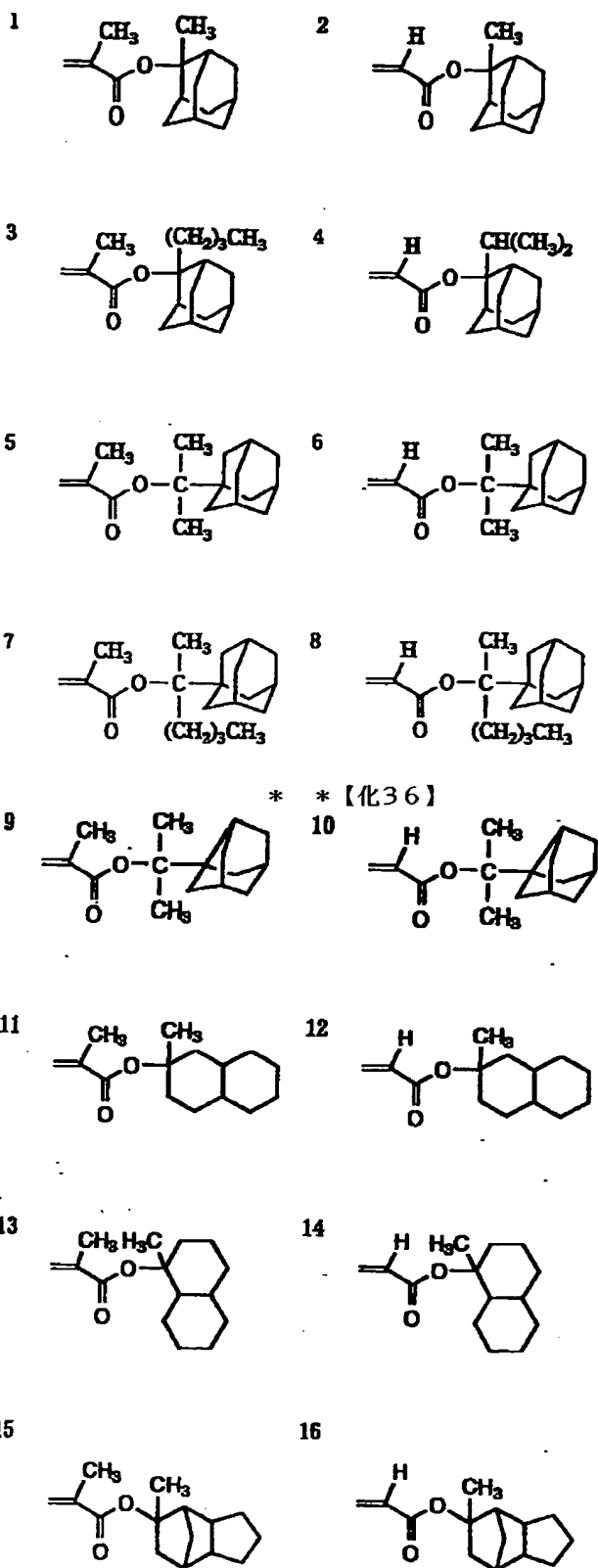
【0075】一般式(pA)中；Rは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。A'は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_aは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0076】

【化35】

30

40

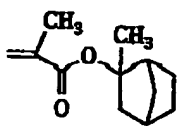


【0077】

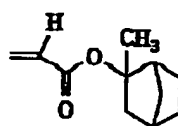
【0078】

※ ※ 【化37】

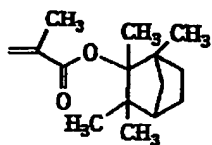
17



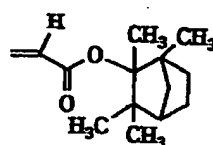
18



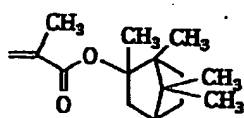
19



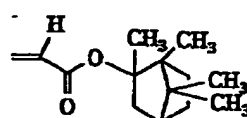
20



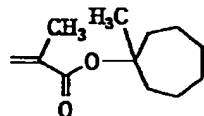
21



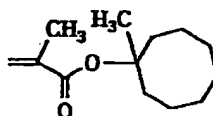
22



23



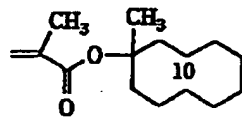
24



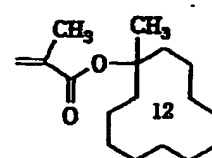
【0079】

* * 【化38】

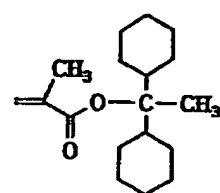
25



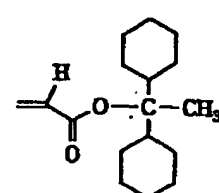
26



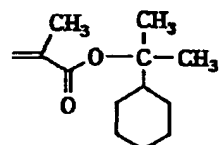
27



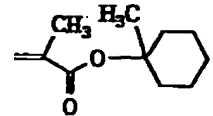
28



29

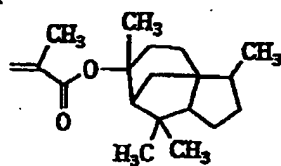


30

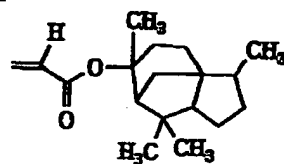


【0080】

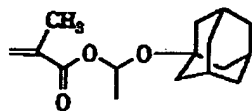
* * 【化39】

41
31

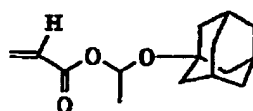
32



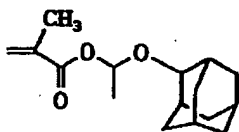
33



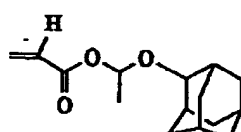
34



35



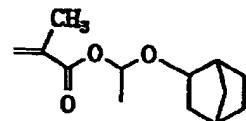
36



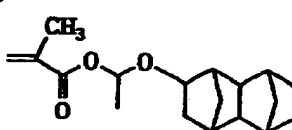
【0081】

* * 【化40】

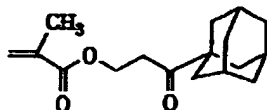
37



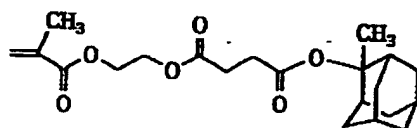
38



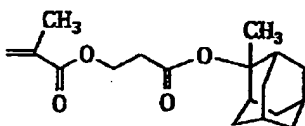
39



40



41



【0082】前記一般式(BII)で示される基において、Raは水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表す。但し、m=0又は2の時、Raは炭素数1～4個のアルキル基を表す。Rb～Reは各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。mは、0から2の整数を表し、nは、1～3の整数を表す。m+nは、2以上6以下である。一般式(BII)において、Raにおけるアルキル基としては、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアル

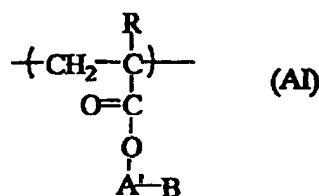
※キル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。m=0又は2の時、Raは1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。Rb～Reにおけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭

素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0083】上記一般式(BII)において、好ましくは、Raはm=0又は2の時はメチル基又はエチル基であり、m=1の時は水素原子、メチル基又はエチル基である。Rb～Reは好ましくは水素原子、メチル基である。一般式(BII)で示される基を有する繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式(AI)で表される繰り返し単位である。

【0084】

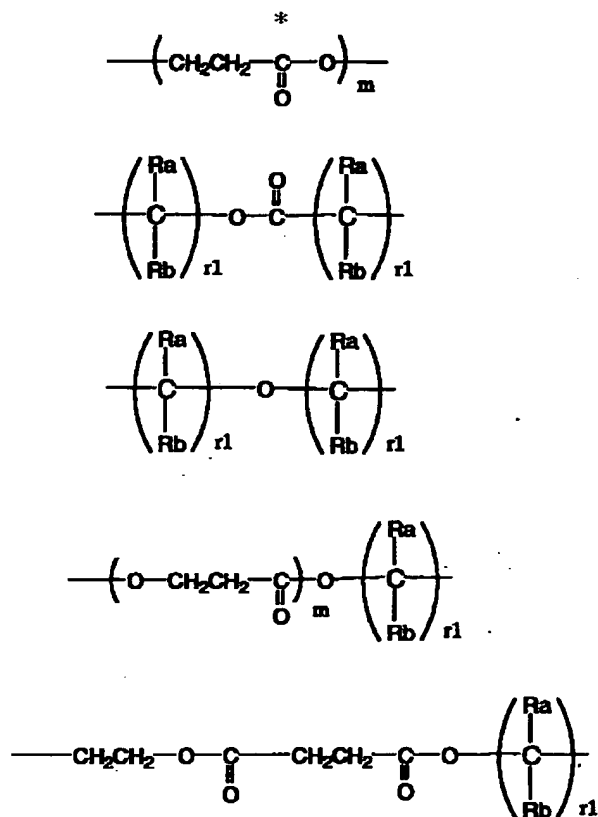
*【化41】



【0085】一般式(AI)中、R、A'は上記一般式(pA)の場合と同義である。Bは、一般式(BII)で示される基を表す。A'の好ましいものは、単結合、炭素数1～10のアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基の単独、あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基が挙げられる。該2つ以上組み合わせた2価の基として好ましい構造は、下記構造のものが挙げられる。

【0086】

【化42】



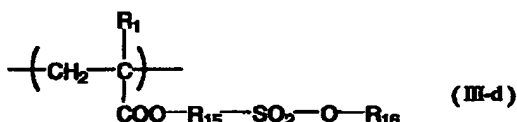
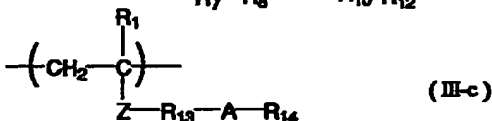
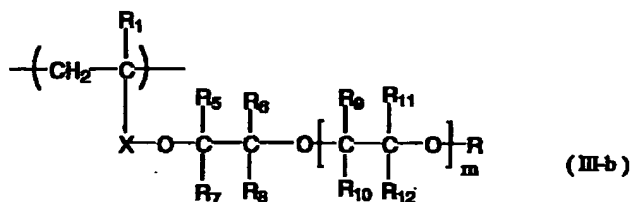
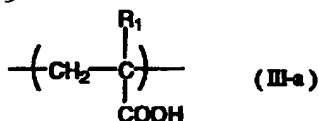
【0087】上記式中、Ra、Rb、r1は、後述のものと同義である。mは1～3の数である。

【0088】本発明における樹脂は、他の共重合成分として上記繰り返し単位以外に、更に他の共重合成分を含んでいてもよい。このような共重合成分として下記一般※

※式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単位が挙げられる。これにより、レジストの親水性が増し、密着性等が向上する。

【0089】

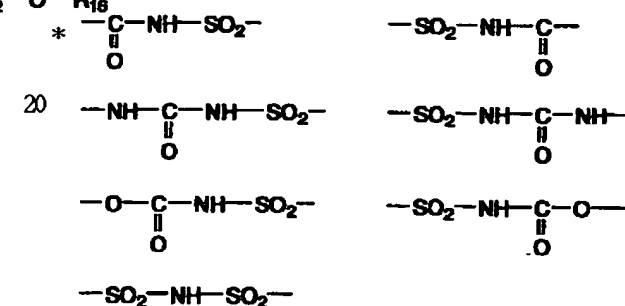
【化43】



【0090】上記式中、R₁は、前記と同義である。R₅～R₁₂は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Rは、水素原子あるいは置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1～10の整数を表す。Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₅は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₄は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R₁₆は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0091】

【化44】



【0092】R₅～R₁₂、R、R₁₄、R₁₆のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R、R₁₄、R₁₆の環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

【0093】R、R₁₄、R₁₆のアリール基としては、炭素数6～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。R、R₁₄、R₁₆のアラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。R₁₆のアルケニル基としては、炭素数2

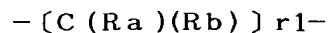
～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

【0094】連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₅は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。X、R₁₃、R₁₅においてアリーレン基として

10

20

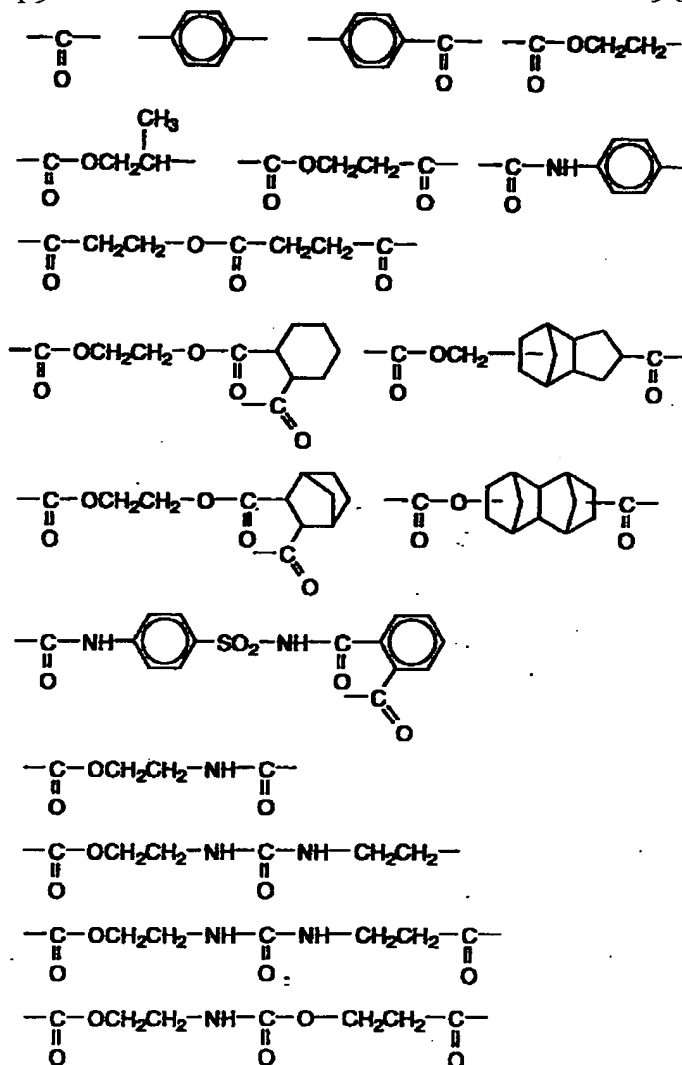
ナフチレン基等が挙げられる。Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。X、Z、R₁₃、R₁₅におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。r₁は1～10の整数を表す。連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0095】

【化45】



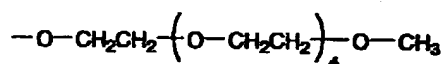
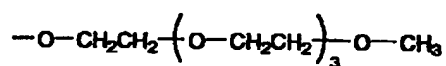
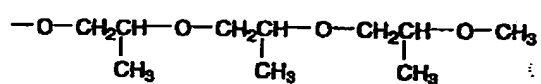
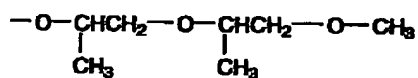
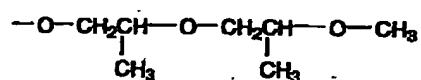
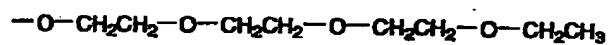
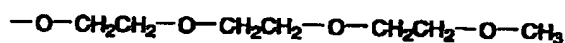
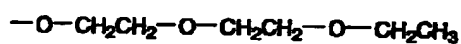
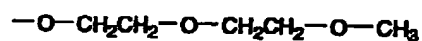
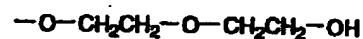
【0096】上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキ*

* シ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げる事ができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げる事ができる。

【0097】以下、一般式(III-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0098】

【化46】

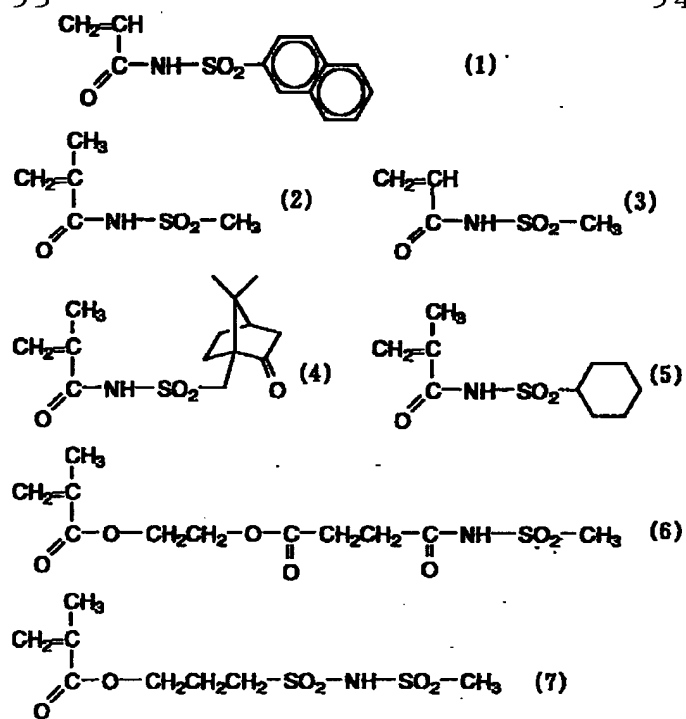


【0099】以下、一般式(III-c)で示される繰り返し * 【0100】

構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明 30 【化47】

の内容がこれらに限定されるものではない。

*



【0101】

* * 【化48】

56

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ | \\ \text{C} = \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{NH} - \text{SO}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \quad (8)$$
C=C(C)C(=O)OCCCS(=O)(=O)N[S](=O)(=O)CC12C(=O)C3CCC4(C)C1(C)CC2(C)C34 (9)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{CH}_3 \end{array} \quad (10)$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_2 = \text{C} \\
 | \\
 \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-
 \end{array}
 \quad (11)$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ | \\ \text{C} = \text{O} \end{array} \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{SO}_2 - \text{CH}_3 \quad (12)$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \end{array} \quad (13)$$
CC(C)=C(=O)OCCNCC(=O)NCS(=O)(=O)CC12C(=O)C3C(C1)CC(C2)C3 (14)

【0102】

* * 【化49】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---NH---SO}_2\text{---CH}_3 \quad (15)$$
CC(C(=O)N(S(=O)(=O)c1ccc2ccccc12)C=C)C (16)CC(=C)C(=O)OCCCCS(=O)(=O)N(S(=O)(=O)c1ccc2ccccc12)c3ccccc3

(17)

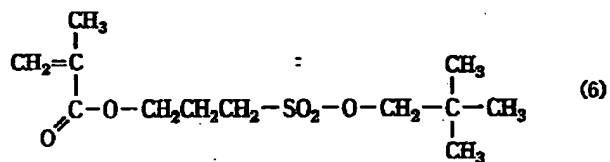
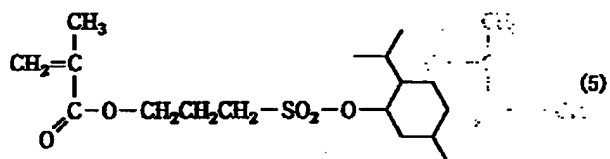
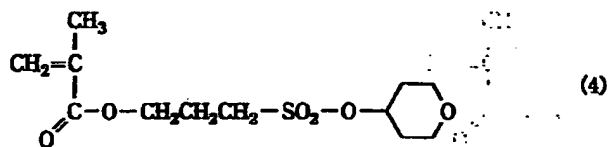
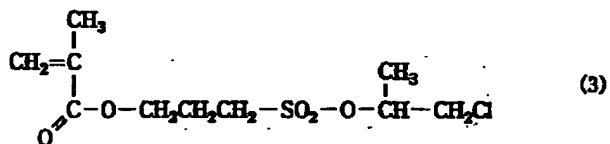
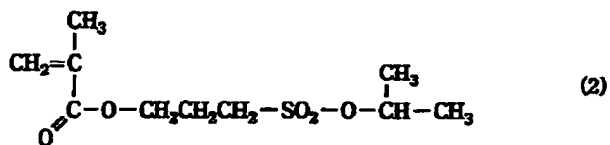
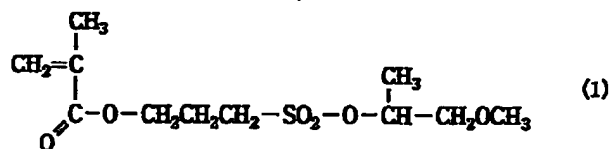
【0103】以下、一般式(III-d)で示される繰り返し ※50※構造単位的具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限

定されるものではない。

【0104】

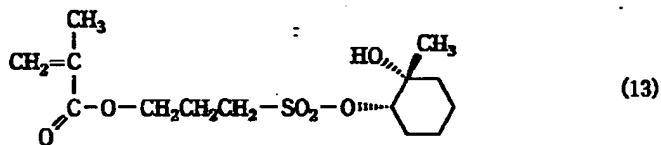
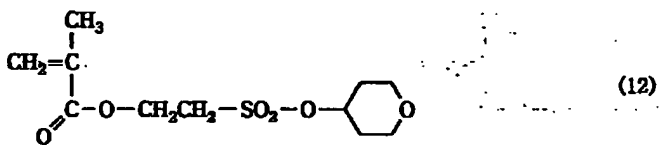
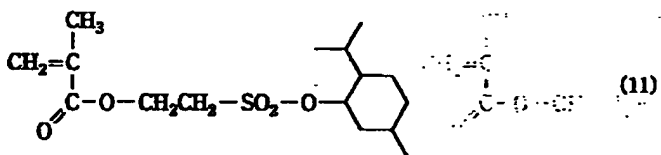
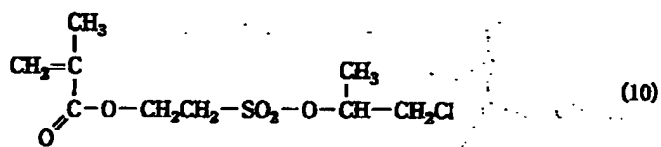
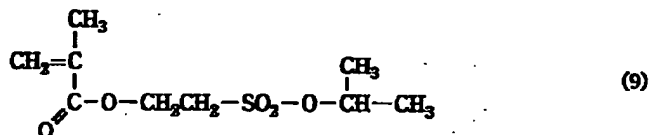
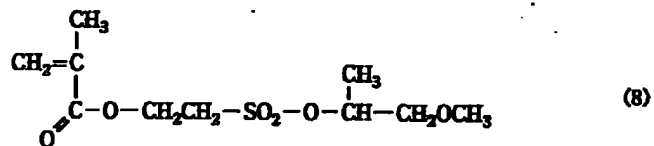
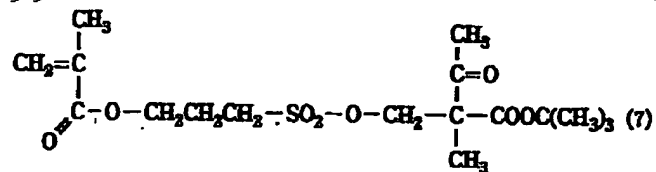
*【化50】

*



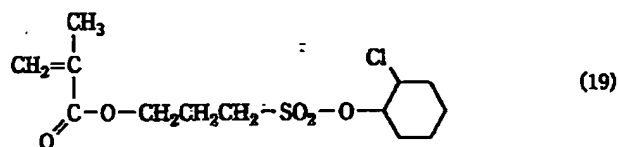
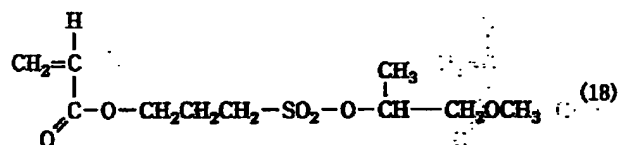
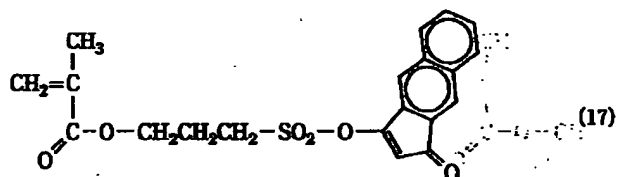
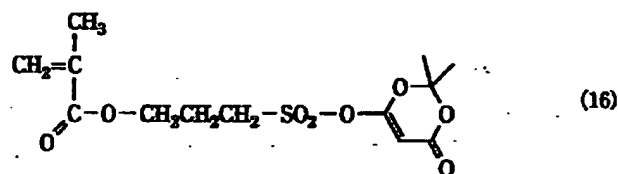
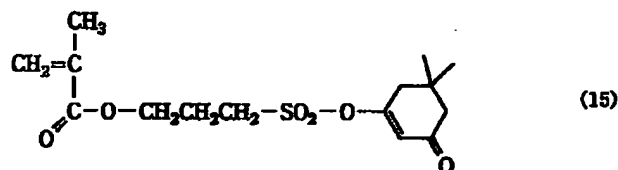
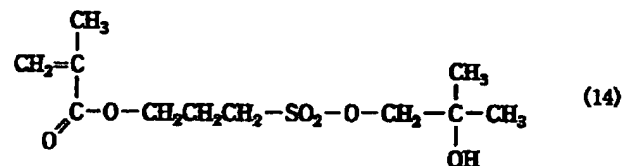
【0105】

※ ※【化51】



61

62



【0107】一般式(III-b)において、 $R_5 \sim R_{12}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。 R としては、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基が好ましい。 m は、1~6が好ましい。一般式(III-c)において、 R_{13} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{14} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟腦残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。 Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1~6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(III-d)において、 R_{15} としては、炭素数1~4個のアルキレン基が好ましい。 R_{16} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1~8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、*50

*ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メシチル基、ナフチル基、樟腦残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1~4個のアルコキシ基等が好ましい。

【0108】本発明においては一般式(III-a)~一般式(III-d)の中でも、一般式(III-b)、一般式(III-d)で示される繰返し単位が好ましい。

【0109】本発明における樹脂の好ましい態様を以下に示す。

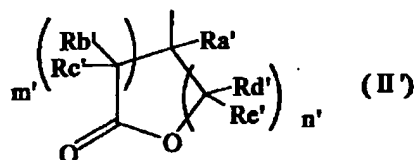
1) 上記一般式(BI)で表される繰返し単位と、上記一般式(BII)で表される基を有する繰返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂。ここで、更に上記一般式(III-a)~一般式(III-d)で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

【0110】2) 上記一般式(pI)~(pVI)で表

される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び上記一般式(BI)で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂。ここで、更に下記一般式(II')で表される基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0111】

【化53】



【0112】ここで、一般式(II')中、Ra'～Re'は各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基を表す。m'、n'は、各々独立に0から3の整数を表し、m'+n'は、2以上6以下であり、m'は0又は1が好ましく、n'は1～3の整数であることが好ましい。ここで、更に上記一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。

【0113】上記樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

【0114】このような繰り返し単位としては、以下のような単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、

(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0115】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベン

タエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等)；

【0116】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；

【0117】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

【0118】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；

【0119】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等；

【0120】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチル

アミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)；

【0121】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

【0122】イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；その他アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【0123】上記樹脂において、各繰り返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性；さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0124】本発明において、上記樹脂中の各繰り返し単位の含有量を、上記好ましい態様を例として以下に示す。

1)の態様において、樹脂中、一般式(BI)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、20～75モル%であり、好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。また、一般式(BII)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中30～70モル%であり、好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。また、樹脂中、一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0125】2)の態様において、本発明における樹脂中、一般式(BI)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、0.1～25モル%であり、好ましくは0.5～22モル%、更に好ましくは1～20モル%である。一般式(pI)～(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中10～70モル%であり、好ましくは15～65モル%、更

に好ましくは20～60モル%である。また、樹脂中、一般式(II')で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中20～70モル%であり、好ましくは25～65モル%、更に好ましくは30～60モル%である。また、樹脂中、一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0126】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、酸分解性基含有繰り返し単位及び一般式(BI)で表される繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0127】上記樹脂の重量平均分子量 M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、特に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。

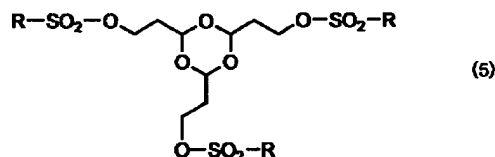
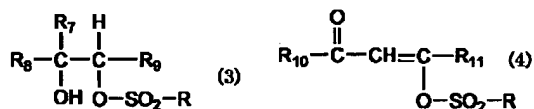
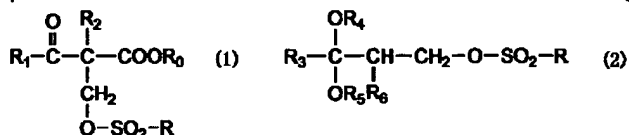
【0128】本発明に用いられる上記樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。

【0129】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソスト組成物において、上記酸分解性樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0130】次に、酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物(以下、スルホン酸発生化合物ともいう)について説明する。本発明において、スルホン酸発生化合物は、酸が存在しない場合には安定であるが、露光により光酸発生剤から発生した酸の作用により分解して、スルホン酸を生成するものである。ここで、スルホン酸発生化合物から生成する酸は、その酸の強度が大きいものが好ましく、具体的にはその酸の解離定数(pK_a)として3以下が好ましく、より好ましくは2以下である。スルホン酸発生化合物から発生する酸としては、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラールキル基を有するスルホン酸が好ましい。スルホン酸発生化合物としては、下記一般式(1)～(5)で表される化合物が好ましい。

【0131】

【化54】



【0132】上記一般式(1)～(5)において、Rは、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R₀は、-COOR₀で酸の作用により分解する基を構成する基を表す。R₁は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。R₂は、アルキル基又はアラルキル基を表す。R₃は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R₄、R₅は、各々独立にアルキル基を表し、R₄とR₅が互いに結合して環を形成しても良い。R₆は、水素原子又はアルキル基を表す。R₇は、水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R₈は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R₉は、水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。但し、R₉は、R₇と結合して環を形成しても良い。R₁₀は、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基又はアルケニルオキシ基を表す。R₁₁は、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基又はアルケニル基を表す。R₁₀とR₁₁は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0133】上記式(1)から(5)において、アルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる環状アルキル基としては、炭素数4～10個の環状アルキル基が挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等が挙げられる。

【0134】アリール基としては、炭素数6～14個のアリール基が挙げられ、具体的には、フェニル基、ナフ

*チル基、トリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、炭素数7～20個のアラルキル基が挙げられ、具体的にはベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～8個のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【0135】アリーロキシ基としては、炭素数6～14個のアリーロキシ基が挙げられ、具体的にはフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。アルケニルオキシ基としては、炭素数2～8個のアルケニルオキシ基が挙げられ、具体的にはビニルオキシ基、アリルオキシ基等が挙げられる。

【0136】上記各置換基にはさらに置換基を有してもよく、置換基としてはたとえば次のようなものを例示できる。すなわち、Cl、Br、Fなどのハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシエチル基などのアリロキシアルキル基、炭素数2～5個のアルコキシカルボニル基、炭素数2～5個のアシルオキシ基等を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0137】R₄とR₅が互いに結合して形成する環としては、1,3-ジオキサソラン環、1,3-ジオキサラン環等が挙げられる。R₇とR₉が互いに結合して形成する環としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。R₁₀とR₁₁が互いに結合して形成する環としては、環内に酸素原子を含んでいてもよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環等が挙げられる。酸分解性基としては、R₀としてトープチル

基、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基等を表すものを挙げることができる。

【0138】上記R、R₀、R₁~R₁₁の各々の好ましいものとして以下のものが挙げられる。

R；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、トルイル基、メシチル基、フルオロフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、樟脳基

R₀；*t*-ブチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基

R₁；メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基

R₂；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基

R₃；メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基

R₄、R₅；メチル基、エチル基、プロピル基、互いに結合してエチレン基、プロピレン基を形成したもの

R₆；水素原子、メチル基、エチル基

【0139】R₇、R₉；水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、互いに結合してシクロペンチル環、シクロヘキシル環を形成したもの

R₈；メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基

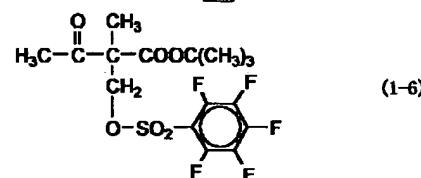
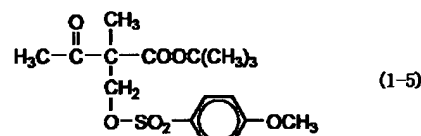
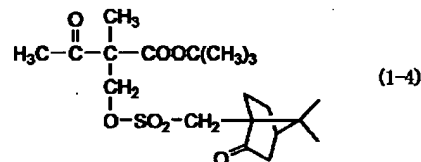
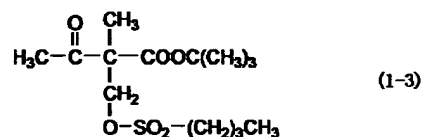
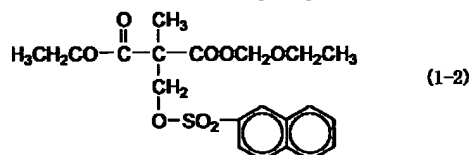
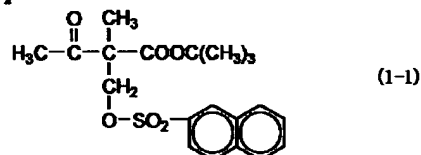
R₁₀；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビニロキシ基、メチルビニロキシ基、互いに結合して酸素原子をふくんでよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環を形成したもの

R₁₁；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビニル基、アリル基、互いに結合して酸素原子をふくんでよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環を形成したもの

以下、一般式(1)~(5)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0140】

【化55】



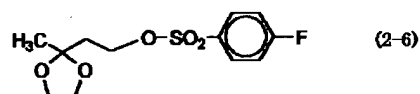
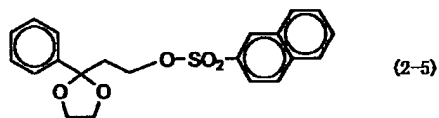
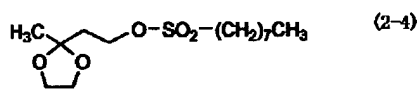
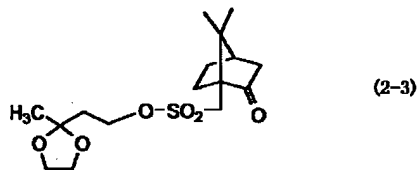
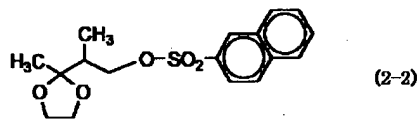
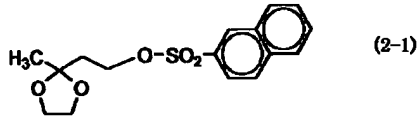
【0141】

【化56】

(37)

特開2000-347408

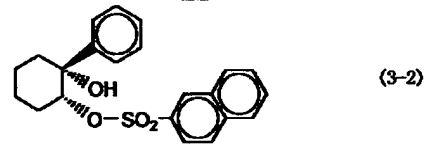
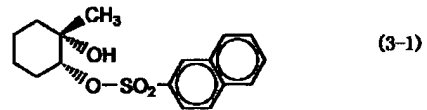
71



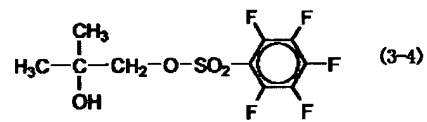
【0142】

【化57】

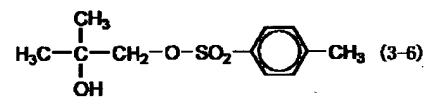
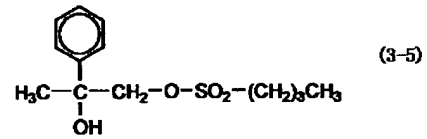
72



10



20



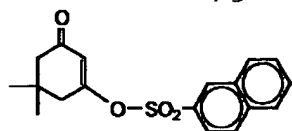
【0143】

【化58】

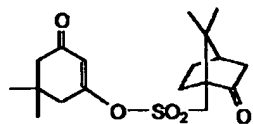
73

【0144】

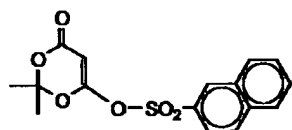
【化59】



(4-1)

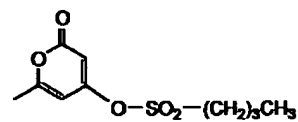


(4-2)

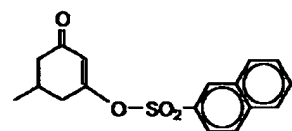


(4-3)

10

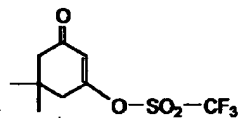


(4-4)

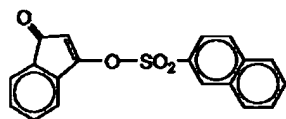


(4-5)

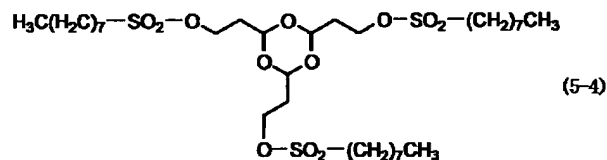
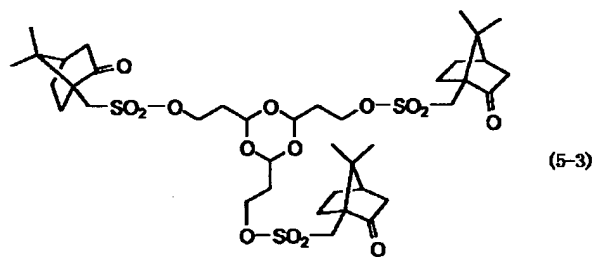
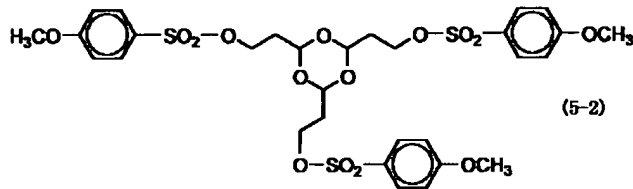
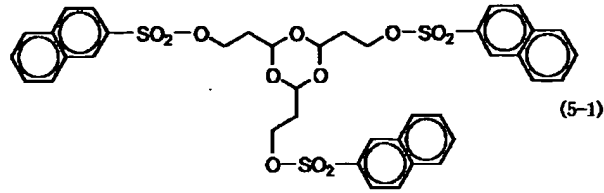
20



(4-6)



(4-7)



【0145】本発明においては、スルホン酸発生化合物として上記一般式(4)で示される化合物が特に好ましい。本発明において、上記スルホン酸発生化合物の組成物中の添加量としては、組成物の全固形分に対して、0.01~10重量%が好ましく、より好ましくは0.05~5重量%である。

【0146】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が該界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、一層好適となり、現像欠陥とスカムの一層少なくなり、更に疎密依存性がより優れるようになる。フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤である。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエ*

* フトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0147】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0148】上記他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタン

モノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0149】本発明の組成物において、有機塩基性化合物を用いることができる。有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。含窒素塩基性化合物としては、下記構造を有するものが挙げられる。

【0150】

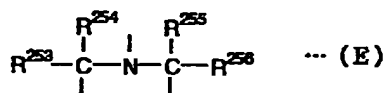
【化60】



【0151】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0152】

【化61】



【0153】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキル

アミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0154】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0155】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシ

ロ〔2.2.2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。これらを用いることにより、疎密依存性が優れるようになる。

【0156】中でも、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0157】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0158】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物には、必要に応じて更に、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0159】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0160】上記の中でも、好ましい溶媒としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボ

ネート、プロピレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0161】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0162】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0163】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0164】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキ

シド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0165】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0166】(スルホン酸発生化合物の合成)

化合物(1-1)

アセト酢酸 α -ブチルエステル32gをテトラヒドロフランに溶解し、窒素気流下0℃に冷却した。次にナトリウムヒドリドを1.2当量加え、さらにヨウ化メチル40gを滴下しながら加えた。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、反応液を蒸留水に投入し、酢酸エチルで目的物を抽出し、濃縮した。得られた化合物17gと37%ホルマリン水溶液13g、ジオキサン6mLを混合攪拌し、反応温度を10℃～20℃にコントロールしながらゆっくりと炭酸カリウム7gを加えた。炭酸カリウム添加終了後、そのまま反応温度を保ちながら8時間攪拌した。反応終了後反応液に重曹水を滴下し、酢酸エチルで目的物を含む混合物を抽出した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物(メチロール体)20gを回収した。最後に2-ナフトレンスルフォニルクロリド8gと上で得たメチロール体6gをTHFに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、ピリジン5gを滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し10時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物(1-1)8gを得た。

【0167】化合物(1-6)

ナフトレンスルフォニルクロリドの代わりにペンタフルオロベンゼンスルフォニルクロリドを使用した他は上記と同様にして化合物(1-6)を合成した。

【0168】化合物(2-3)

アセト酢酸エチルエステルをエチレングリコールを使用し、常法に従って環状ケタール化した後、水素化リチウムハイドライドで還元、アセトエタノールのケタール体を得た。これとカンファースルフォニルクロリドをTHFに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、過剰のピリジンを滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し10時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物(2-3)を得た。

【0169】化合物(3-2)

フェニルシクロヘキセンを酸化オスミウム存在下で酸化し、シスジオールを合成した後、2-ナフトレンスルフォニルクロリドとTHFに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、過剰のピリジンを滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し10時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物(3-2)を得た。

10 【0170】化合物(4-1)

ジメドンと1.2当量のナフトレンスルフォニルクロリドピリジンをアセトニトリルに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、2当量のピリジンを滴下した。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し8時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物(4-1)を得た。

【0171】化合物(4-3)

ジメドンの代わりにメルドラム酸を使用した他は、化合物(4-1)の合成と同様にして化合物(4-3)を合成した。

【0172】化合物(5-2)

Journal of Photopolymer Science and Technologies Vol. 11 No3 (1998)p505-6記載の方法に準じて化合物(5-2)を合成した。

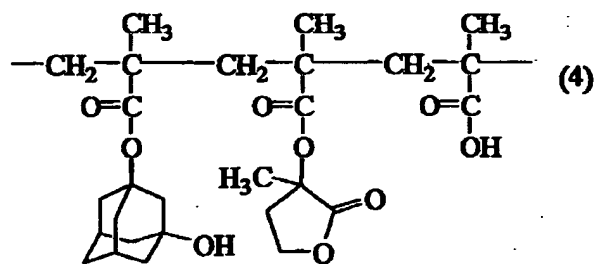
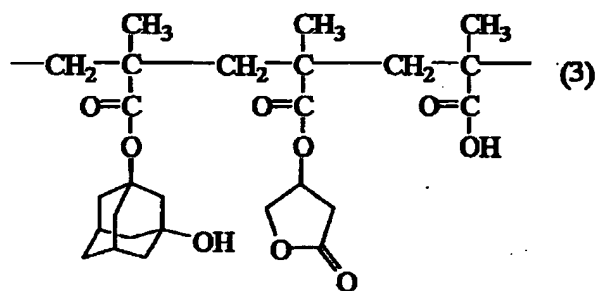
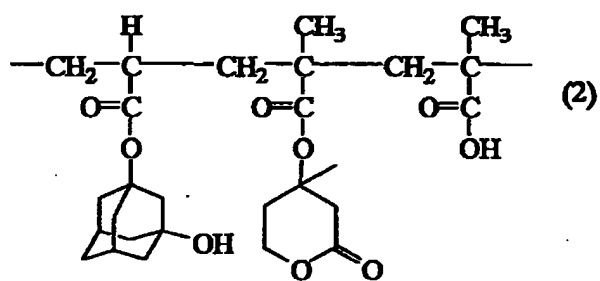
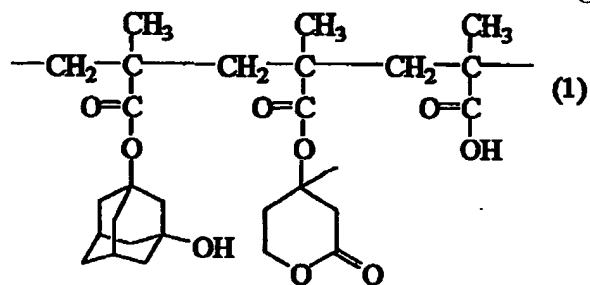
【0173】〔樹脂の合成〕

樹脂1の合成

3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート、メバロニックラクトンメタクリレート、メタクリル酸を35/50/15の割合で仕込みN,N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を3mol%加え、これを窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したN,N-ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉末を回収した。 C^{13} NMRから求めたポリマー組成比は35/49/16であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7800であった。上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂2～16を合成した。尚、表中の繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番を表す。

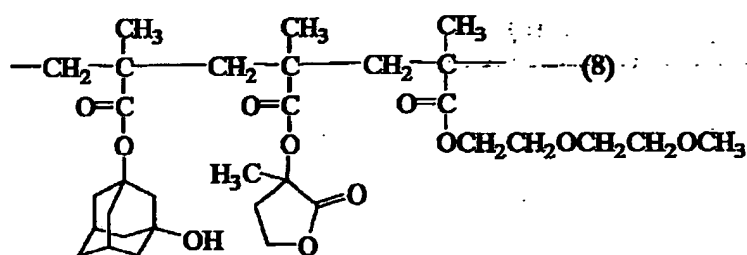
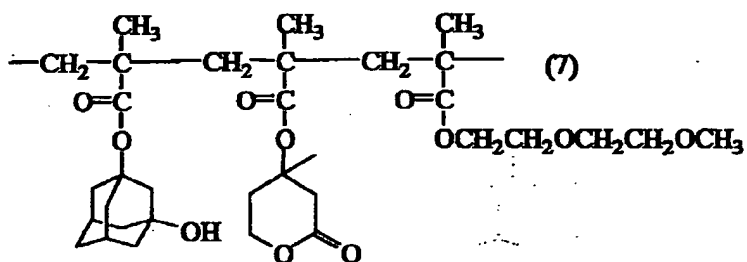
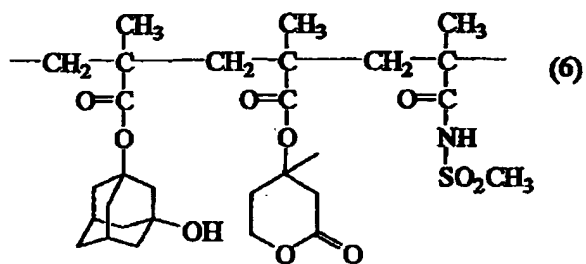
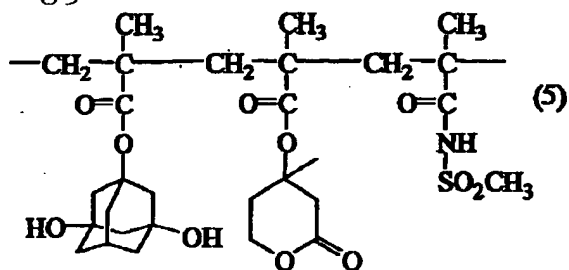
【0174】

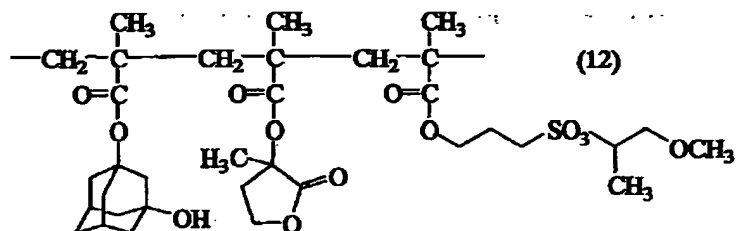
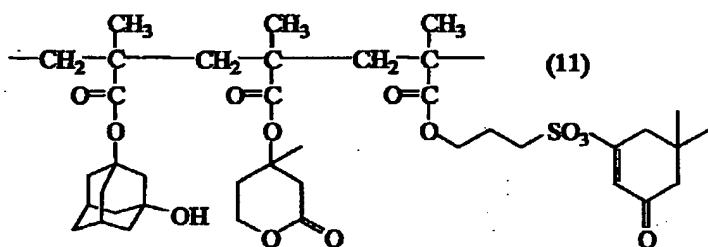
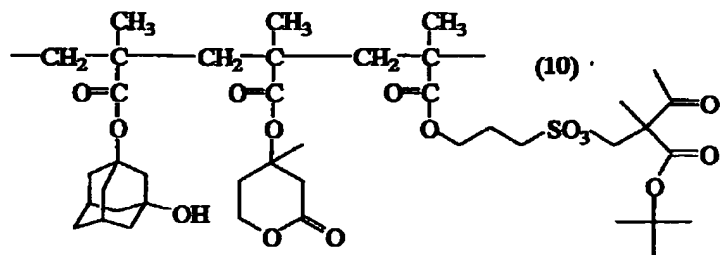
【化62】



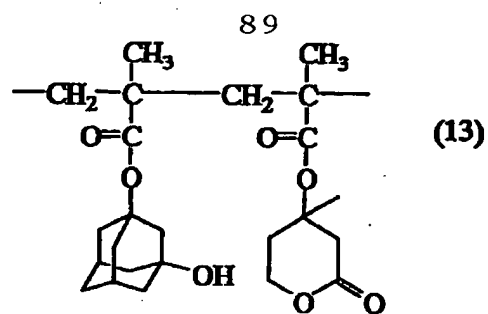
【0175】

* * 【化63】





【0177】
【化65】



【0178】

【表1】

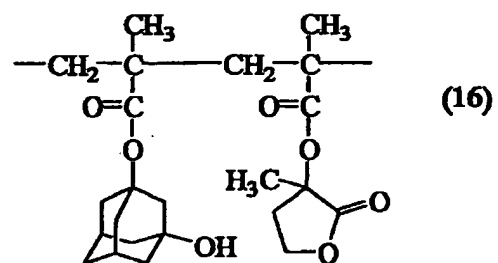
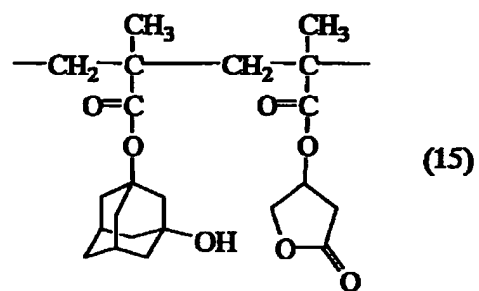
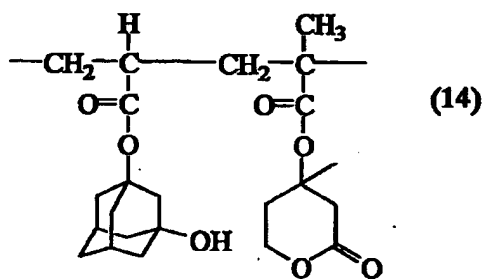


表1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	分子量
2	32	42	16	6700
3	40	49	11	7300
4	31	57	12	7200
5	39	51	10	7800
6	40	52	8	7800
7	39	58	3	6900
8	39	59	2	7800
9	37	60	3	7700
10	42	54	4	6900
11	41	55	4	6600
12	41	56	3	7100
13	42	58		8200
14	40	60		7900
15	41	59		8400
16	43	57		8500

【0179】〔樹脂の合成〕

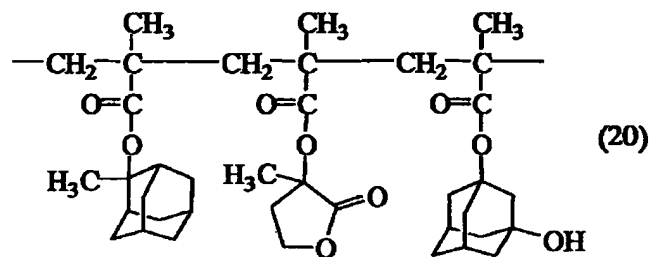
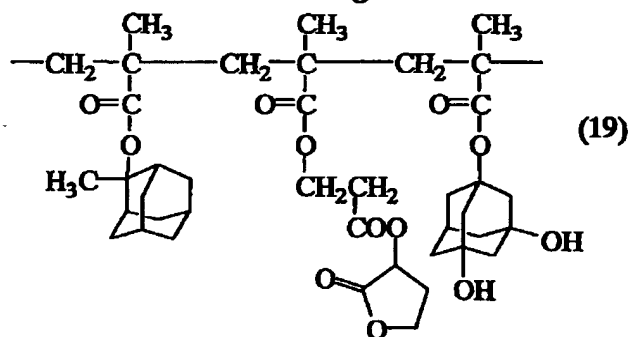
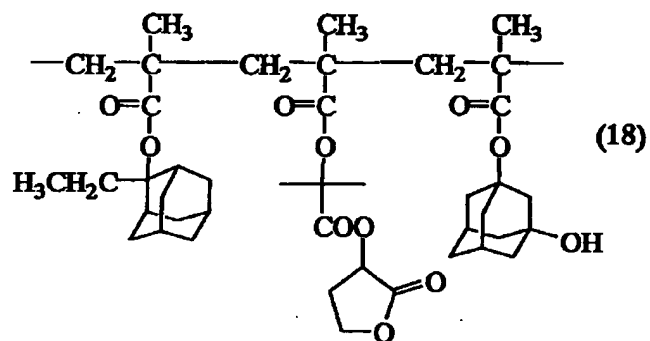
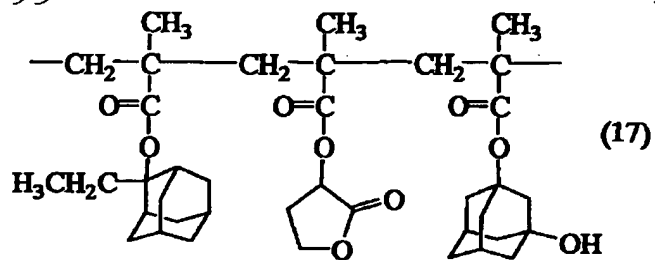
樹脂17の合成

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロ
20 ラクトンメタクリレート、3-ヒドロキシアダマンチル
メタクリレートを42/48/10の割合で仕込み、N-
ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に
溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製し
た。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、
これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したN-
ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了
後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加 *

*し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷
却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収し
た。C¹³NMRから求めたポリマー組成比は36/54
/10であった。また、GPC測定により求めた標準ポ
リスチレン換算の重量平均分子量は9600であった。
上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の
樹脂18～26を合成した。尚、表中の繰り返し単位
1、2、3、4は構造式の左からの順番を表す。

【0180】

【化66】



【0181】

* * 【化67】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \quad \text{OH} \\ \text{Cyclohexane} \quad \text{Cyclohexane} \quad \text{Cyclohexane} \end{array} \quad (21)$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---C---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Bicyclic} \quad \text{Cyclohexanone} \quad \text{Tricyclic} \end{array} \quad (22)$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---C---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cyclohexane} \quad \text{Cyclopentanone} \quad \text{Cyclohexanol} \end{array} \quad (23)$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{Cyclohexane} \quad \text{Cyclopentanone} \quad \text{Cyclohexanol} \end{array} \quad (24)$$

【0182】

* * 【化68】

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ | & & | & & | & & | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- & \text{CH}_2-\text{C}- & \text{CH}_2-\text{C}- & \text{CH}_2-\text{C}- & & & \\ | & | & | & | & & & \\ \text{O}=\text{C} & \text{O}=\text{C} & \text{O}=\text{C} & \text{O}=\text{C} & & & \text{O}=\text{C} \\ | & | & | & | & & & | \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & & & \text{OH} \end{array} \quad (25)$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{H} & & \text{CH}_3 \\ | & & | & & | & & | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- & \text{CH}_2-\text{C}- & \text{CH}_2-\text{C}- & \text{CH}_2-\text{C}- & & & \\ | & | & | & | & & & \\ \text{O}=\text{C} & \text{O}=\text{C} & \text{O}=\text{C} & \text{O}=\text{C} & & & \text{O}=\text{C} \\ | & | & | & | & & & | \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & & & \text{OH} \\ | & | & | & | & & & \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}- & \text{Cyclopentanone} & \text{Bicyclic alcohol} & & & & \end{array} \quad (26)$$

【0183】

* * 【表2】

表2

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
18	39	53	8		9900
19	36	53	11		9100
20	35	57	8		9200
21	43	51	6		8700
22	40	52	8		8400
23	32	53	15		8900
24	36	59	5		9300
25	35	45	10	10	8300
26	32	48	9	11	8700

【0184】

〔実施例〕

上記合成例で合成した表3に示す樹脂をそれぞれ

光酸発生剤

スルホン酸発生化合物

界面活性剤

アミン

1.2g、

0.15g、

0.15g、

1重量% (固形分に対して)

10mg

樹脂R1

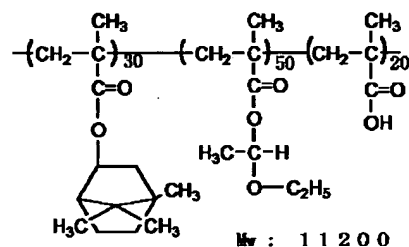
を表3に示すように配合し、それぞれ固形分14重量% 20※
の割合でアロピレングリコールモノエチルエーテルアセ
テートに溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで
濾過し、実施例1～26のポジ型フォトレジスト組成物
溶液を調製した。

【0185】表3において、光酸発生剤1はトリフェニ
ルスルホニウムトリフレートを表す。また、比較例1に
用いた樹脂R1としては、下記構造ものである。比較例
2、3に用いた樹脂R2は、特開平11-10632号公報に
おいて、実施例1に用いた樹脂を用いた。

【0186】また、界面活性剤としては、
W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）
製）（フッ素系）
W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）
（フッ素及びシリコン系）
W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化
学工業（株）製）
W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
アミンとして、1は、1,5-ジアザビシクロ〔4.
3.0〕-5-ノネン（DBN）を表し、2は、ビス
（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジ
ル）セバゲート3は、トリn-ブチルアミンを表す。

【0187】

【化69】



30 【0188】（評価試験）得られたポジ型フォトレジス
ト組成物溶液をスピンコートを利用してシリコンウエハ
ー上に塗布し、140℃で90秒間乾燥、約0.4μm
のポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキ
シマレーザー（193nm）で露光した。露光後の加熱
処理を125℃で90秒間行い、2.38%のテトラメ
チルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水で
リンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0189】〔現像欠陥数〕：6インチのBare S
i基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸
着式ホットプレートで120℃、60秒間乾燥した。次
に、0.35μmコンタクトホールパターン（Hole
Duty比=1:3）のテストマスクを介してNik
on ステッパーNSR-1505EXにより露光した
後、露光後加熱を120℃で90秒間行った。引き続き
2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロ
キシド水溶液）で60秒間のパドル現像後、純水で30
秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプル
をケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112
機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を
50 現像欠陥数とした。

【0190】〔現像残さ(スカム)の発生〕線幅0.22 μ mのレジストパターンにおける現像残さの残り具合で評価し、残さが観察されなかったものを○とし、かなりの量観察されたものを×とした。

〔疎密依存性〕線幅0.18 μ mのラインアンドスペースパターン(密パターン)と孤立ラインパターン(疎パタ *

*ー)において、それぞれ0.22 μ m \pm 10%を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きい程疎密依存性が良好なことを示す。上記評価結果を表3に示す。

【0191】

【表3】

	光酸発生剤	酸分解性樹脂	スルホン酸発生化合物	界面活性剤	アミン	現像欠陥数	スカム	疎密依存性
実施例								
1	1	(1)	(1-1)	W-1	1	20	○	1.0
2	1	(2)	(2-3)	W-2	2	30	○	0.9
3	1	(3)	(3-2)	W-3	3	60	○	0.7
4	1	(4)	(4-1)	W-1	1	20	○	1.0
5	1	(5)	(1-6)	W-2	2	20	○	1.0
6	1	(6)	(4-3)	W-3	1	70	○	1.0
7	1	(7)	(5-2)	W-4	2	30	○	0.8
8	1	(8)	(1-1)	W-1	1	20	○	1.0
9	1	(9)	(3-2)	W-2	2	35	○	0.9
10	1	(10)	(2-3)	W-3	1	35	○	0.9
11	1	(11)	(5-2)	W-1	2	30	○	0.9
12	1	(12)	(4-1)	W-2	1	20	○	1.0
13	1	(13)	(2-3)	W-3	3	70	○	0.7
14	1	(14)	(3-2)	W-4	1	80	○	0.7
15	1	(15)	(5-2)	W-1	2	40	○	0.9
16	1	(16)	(1-6)	W-2	1	40	○	1.0
17	1	(17)	(4-1)	W-3	2	20	○	1.0
18	1	(18)	(4-3)	W-4	1	60	○	0.7
19	1	(19)	(5-2)	W-1	2	30	○	0.9
20	1	(20)	(4-1)	W-2	3	45	○	0.7
21	1	(21)	(2-3)	W-1	1	35	○	0.9
22	1	(22)	(1-1)	W-2	2	25	○	1.0
23	1	(23)	(3-2)	W-3	1	30	○	0.9
24	1	(24)	(5-2)	W-1	2	30	○	0.9
25	1	(25)	(4-1)	W-2	1	20	○	1.0
26	1	(26)	(4-3)	W-3	2	20	○	1.0
比較例								
1	1	(R1)	(3-2)	W-1	1	550	×	0.4
2	1	(R2)	なし	なし	なし	1500	×	0.1
3	1	(R2)	なし	W-1	1	1200	×	0.2

【0192】表3の結果から明らかなように、比較例は、全ての点で問題を含む。一方、本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物は、満足がいくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0193】

※40

※【発明の効果】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物は、特に170nm～220nmの範囲の遠紫外の波長領域の光に対して好適に適用され、現像欠陥やスカムの発生が軽減され、且つ疎密依存性が改良された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

メモード(参考)

502R

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06
AC07 AC08 AD03 BE00 CB14
CB52 CC04 CC20
2H097 CA13 CA15 CA16 CA17 FA03
JA03 LA10
4J002 BE041 BF011 BG011 BG041
BG051 BG081 BG091 BG131
BH021 BQ001 DG016 EB106
EN048 EU036 EU048 EU088
EU118 EU128 EU138 EU186
EU188 EU216 EU238 EV036
EV216 EV236 EV306 FD156
FD312 FD317 GP03